

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 270 657 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
02.01.2003 Patentblatt 2003/01

(51) Int Cl.7: C08K 5/01, C08K 5/548,  
C08K 3/36, C08L 15/00

(21) Anmeldenummer: 01115911.8

(22) Anmeldetag: 29.06.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**  
(71) Anmelder: **Continental Aktiengesellschaft  
30165 Hannover (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Söhnen, Dietmar, Dr.**  
31867 Lauenau (DE)  
• **Jäckel, Janna**  
30173 Hannover (DE)  
• **Meier, Martin, Dr.**  
69457 Werl (DE)

### (54) Kautschukmischung für Laufstreifen von Reifen

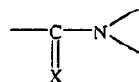
(57) Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung ohne aromatische Prozessöle, die

- 30 bis 90 phr (Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschuke in der Mischung) zumindest eines lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Copolymers A (S-SBR), das einen Styrolgehalt von 5 bis 35 Gew.-% und einem Vinylanteil von 10 bis 85 Gew.-% aufweist, das gekoppelt ist und dessen Endgruppen mit zumindest einer Substanz ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminoaldehyden, Aminoketonen, Aminothioaldehyden, Aminothiocetonen und organischen Substanzen, die in ihrem Molekül einen Strukturbaustein

mit X = O oder S aufweisen, chemisch modifiziert sind,

- 10 bis 70 phr zumindest eines weiteren Kautschuks aus der Gruppe der Dienkautschuke,
- 20 bis 100 phr Kieselsäure,
- 1 bis 15 phr eines Silan-Kupplungssagens,
- 5 bis 60 phr zumindest eines Weichmachers, ausgewählt aus naphthenischen Mineralölweichmachern, MES (mild extraction solvate) und TDAE (treated distillate aromatic extract),

enthält und die nach Vulkanisation mit 0,5 bis 2,0 phr Schwefel ein für Laufstreifen von Reifen geeignetes Vulkanisat ergibt.



EP 1 270 657 A1

**Beschreibung****Kautschukmischung für Laufstreifen von Reifen**

5 [0001] Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung ohne aromatische Prozessöle, die nach Vulkanisation mit Schwefel ein für Laufstreifen von Reifen geeignetes Vulkanisat ergibt. Die Erfindung betrifft ferner einen Reifen, dessen Laufstreifen zumindest zum Teil aus der mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung besteht.

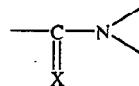
10 [0002] Da die Fahreigenschaften eines Reifens, insbesondere eines Fahrzeugluftreifens, in einem großen Umfang von der Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens abhängig sind, werden besonders hohe Anforderungen an die Zusammensetzung der Laufstreifenmischung gestellt. So wurden vielfältige Versuche unternommen, die Eigenschaften des Reifens durch die Variation der Polymerkomponenten und der Füllstoffe in der Laufstreifenmischung positiv zu beeinflussen. Dabei muss man berücksichtigen, dass eine Verbesserung in der einen Reifieigenschaft oft eine Verschlechterung einer anderen Eigenschaft mit sich bringt. Eine Verbesserung des Nassgriffs und des Trockenbremsens zieht z. B. in der Regel eine Verschlechterung des Rollwiderstandes, der Wintereigenschaften und des Abriebverhaltens nach sich. Um den Konflikt zwischen diesen sich gegensätzlich verhaltenden Reifieigenschaften zu entschärfen, hat sich fein verteilte gefällte Kieselsäure als Füllstoff in Kautschukmischungen mit Styrol-Butadien-Copolymeren, meist in Kombination mit wenigstens einem anderen Dienelastomer, durchgesetzt. Die Kieselsäure wird allein oder in Kombination mit Ruß eingesetzt.

15 [0003] Um Reifieigenschaften wie Abrieb, Nassrutschverhalten und Rollwiderstand weiter zu verbessern, ist es außerdem z. B. aus der DE 36 35 587 C2 und der DE 39 10 512 A1 bekannt, verschiedene Styrol-Butadien-Copolymeren mit unterschiedlichen Styrol- und Vinyl-Gehalten und mit unterschiedlichen Modifizierungen für die Kautschukmischungen zu verwenden. So können die in diesen Schriften vorgeschlagenen lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Copolymeren z. B. an Zinn, Silicium, Blei oder Germanium gekoppelt sein oder sie sind chemisch mit Benzophenonen, Thiobenzophenonen oder mit Verbindungen modifiziert, die eine Struktur der Formel aufweisen, wobei X ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom ist.

20 [0004] Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Kautschukmischungen für Laufstreifen von Reifen bereitzustellen, die nach der Vulkanisation mit Schwefel hinsichtlich ihrer Eigenschaften Nassgriff, Wintereigenschaften, Abrieb und Rollwiderstand weiter verbessert sind.

25 [0005] Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass die Kautschukmischung ohne aromatische Prozessöle

- 30 bis 90 phr (Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschuke in der Mischung) zumindest eines lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Copolymers A (S-SBR), das einen Styrolgehalt von 5 bis 35 Gew.-% und einem Vinylanteil von 10 bis 85 Gew.-% aufweist, das gekoppelt ist und dessen Endgruppen mit zumindest einer Substanz ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminoaldehyden, Aminoketonen, Aminothioaldehyden, Aminothioketonen und organischen Substanzen, die in ihrem Molekül einen Strukturbaustein



mit X = O oder S aufweisen, chemisch modifiziert sind,

- 10 bis 70 phr zumindest eines weiteren Kautschukes aus der Gruppe der Dienkautschuke,
- 45 20 bis 100 phr Kieselsäure,
- 1 bis 15 phr eines Silan-Kupplungssagens,
- 5 bis 60 phr zumindest eines Weichmachers, ausgewählt aus naphthenischen Mineralölweichmachern, MES (**mild extraction solvate**) und TDAE (**treated distillate aromatic extract**),

50 enthält und dass sie nach Vulkanisation mit 0,5 bis 2,0 phr Schwefel ein für Laufstreifen von Reifen geeignetes Vulkanisat ergibt.

[0006] Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred parts of rubber by weight) ist dabei die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungsrezepturen.

[0007] Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird dabei stets auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke bezogen.

[0008] Überraschenderweise kann durch die gleichzeitige Verwendung des speziellen lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Copolymers A mit der Kieselsäure, den besonderen Weichmachern und den geringen Schwefelmengen erreicht werden, dass Reifen, die einen Laufstreifen, hergestellt aus der Kautschukmischung gemäß Anspruch 1, auf-

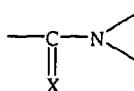
weisen, neben verbessertem Rollwiderstand, verbesserten Wintereigenschaften und verbessertem Abrieb auch ein besseres Nassrutsch- und Trockenbremsverhalten aufweisen. Die gleichzeitige Verbesserung des sich üblicherweise konträr verhaltenden Nassrutschverhaltens war für den Fachmann besonders unerwartet, da die alleinige Zugabe der einzelnen speziellen Bestandteile zu einer Mischung, wie z. B. die alleinige Zugabe von MES, mit einer Verschlechterung des Nassgriffs einhergeht. Erst der gleichzeitige Einsatz der in Anspruch 1 angegebenen Mischungsbestandteile bringt die überraschende Verbesserung aller genannten Reifeneigenschaften.

**[0009]** Das gekoppelte (gekuppelt, engl.: coupled) und endgruppenmodifizierte lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Copolymer A kann auf unterschiedliche Weise, wie z. B. über Zinn, Silicium oder organisch-chemische Brücken, gekoppelt sein, wobei unter Kopplung (Kupplung, engl.: coupling) die stabile Verknüpfung von Polymerketten zu verzweigten Strukturen im unvulkanisierten Zustand verstanden wird. Bevorzugt wird in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung mit Zinn gekoppeltes lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer eingesetzt.

Der Anteil an gekoppelten Polymerkettenenden im lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Copolymer A kann zwischen 30 und 60 % liegen. Der Anteil an chemisch modifizierten Kettenenden kann 30 bis 70 % betragen.

**[0010]** Lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Copolymere A mit Styrolgehalten von 5 bis 35 Gew.-% und Vinylanteilen von 10 bis 85 Gew.-%, die z. B. mit Zinn gekoppelt sind und deren Endgruppen mit zumindest einer Substanz ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminoaldehyden, Aminoketonen, Aminothioaldehyden, Aminothioketonen und organischen Substanzen, die in ihrem Molekül einen Strukturaubastein

20



mit X = O oder S aufweisen, chemisch modifiziert sind, sind z. B. in der US 4,616,069 beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt dort durch Reaktion von aktiven Styrol-Butadien-Copolymeren, die mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallen terminiert sind, mit einer Zinnverbindung der allgemeinen Formel  $R_aSnX_b$  sowie mit zumindest einer der genannten Substanzen zur Endgruppenmodifizierung.

**[0011]** Das spezielle lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Copolymer A ist in Mengen von 30 bis 90 phr, vorzugsweise 40 bis 70 phr, in der Kautschukmischung enthalten. Bei mehr als 90 phr des Copolymers ergibt sich bei den Vulkanisaten eine schlechte Reiß- und Kerbfestigkeit und es ergeben sich Probleme bei der Vulkanisation; bei weniger als 30 phr des Copolymers beobachtet man keine signifikante Verbesserung der Reifeneigenschaften.

**[0012]** Besonders bevorzugt ist es, wenn das lösungspolymerisierte und gekoppelte Styrol-Butadien-Copolymer A Endgruppen aufweist, die mit einem Aminobenzophenon modifiziert sind. Die Aminogruppe kann dabei substituiert oder unsubstituiert sein. Als Beispiele für derartige Aminobenzophenone seien 4-Aminobenzophenon, 4-Dimethylamino-benzophenon, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon und 4,4'-Bis-(diethylamino)-benzophenon genannt. Mit solchen Polymeren lassen sich besonders gute Reifeneigenschaften erzielen und die Polymere sind in großem Maßstab verfügbar.

**[0013]** Die schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthält neben dem speziellen lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Copolymer 10 bis 70 phr zumindest eines weiteren Dienkautschukes. Zu den Dienkautschuken zählen alle Kautschuke mit einer ungesättigten Kohlenstoffkette, die sich zumindest teilweise von konjugierten Dienen ableiten. Besonders bevorzugt ist, wenn der Dienkautschuk oder die Dienkautschuke in Mengen von 30 bis 60 phr eingesetzt wird bzw. werden und ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe, bestehend aus Naturkautschuk (NR), synthetischem Polyisopren (IR), Polybutadien (BR) und Styrol-Butadien-Copolymer (SBR). Diese Dienelastomere lassen sich gut zu der erfindungsgemäßen Kautschukmischung verarbeiten und ergeben in den vulkanisierten Reifen gute Reifeneigenschaften.

**[0014]** Die Kautschukmischung kann als Dienkautschuk Polyisopren (IR, NR) enthalten. Dabei kann es sich sowohl um cis-1,4-Polyisopren als auch um 3,4-Polyisopren handeln. Bevorzugt ist allerdings die Verwendung von cis-1,4-Polyisoprenen mit einem cis-1,4-Anteil > 90 Gew.-%. Zum einen kann solch ein Polyisopren durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von fein verteilten Lithiumalkylen erhalten werden. Zum anderen handelt es sich bei Naturkautschuk (NR) um ein solches cis-1,4 Polyisopren, der cis-1,4-Anteil im Naturkautschuk ist größer 99 Gew.-%.

**[0015]** Enthält die Kautschukmischung als Dienkautschuk Polybutadien (BR), kann es sich dabei sowohl um cis-1,4-als auch um Vinyl-Polybutadien (40-90 Gew.-% Vinyl-Anteil) handeln. Bevorzugt ist die Verwendung von cis-1,4-Polybutadien mit einem cis-1,4-Anteil größer 90 Gew.-%, welches z. B. durch Lösungspolymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren vom Typ der seltenen Erden hergestellt werden kann.

**[0016]** Bei dem Styrol-Butadien-Copolymer, welches nicht gekoppelt und endgruppenmodifiziert ist, kann es sich um lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (S-SBR) mit einem Styrolgehalt, bezogen auf das Polymer, von ca. 10 bis 45 Gew.-% und einem Vinylgehalt (Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien, bezogen auf das gesamte Polymer)

von 10 bis 70 Gew.-% handeln, welches zum Beispiel unter Verwendung von Lithiumalkylen in organischem Lösungsmittel hergestellt werden kann. Es können aber auch emulsionspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (E-SBR) sowie Mischungen aus E-SBR und S-SBR eingesetzt werden. Der Styrolgehalt des E-SBR beträgt ca. 15 bis 50 Gew.-% und es können die aus dem Stand der Technik bekannten Typen, die durch Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien in wässriger Emulsion erhalten wurden, verwendet werden.

**[0017]** Zusätzlich zu den genannten Dienkautschuken kann die Mischung aber auch noch andere Kautschuktypen, wie z. B. Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), enthalten.

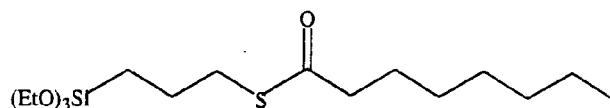
**[0018]** Für die erfindungsgemäße Kautschukmischung können die dem Fachmann bekannten Kieselsäuren, die als Füllstoff für Reifenkautschukmischungen geeignet sind, verwendet werden. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn eine fein verteilte, gefällte Kieselsäure verwendet wird, die eine Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN 66131 und 66132) von 35 bis 350 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 145 bis 270 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 350 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 120 bis 285 m<sup>2</sup>/g, aufweist. Derartige Kieselsäuren führen z. B. in Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen zu besonders guten physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate. Außerdem können sich Vorteile in der Mischungsverarbeitung durch eine Verringerung der Mischzeit bei gleichbleibenden Produkteigenschaften ergeben, die zu einer verbesserten Produktivität führen. Als Kieselsäuren mit den genannten physikalischen Eigenschaften können z. B. jene des Typs VN3 (Handelsname) der Firma Degussa zum Einsatz kommen.

**[0019]** Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zur Anbindung der Kieselsäure an den Dienkautschuk werden Silan-Kupplungsgenzen in Kautschukmischungen eingesetzt. Die Silan-Kupplungsgenzen reagieren mit den oberflächlichen Silanolgruppen der Kieselsäure während des Mischens des Kautschuks bzw. der Kautschukmischung (in situ) oder bereits vor der Zugabe der Kieselsäure zum Kautschuk im Sinne einer Vorbehandlung (Vormodifizierung). Als Silan-Kupplungsgenzen können dabei alle dem Fachmann für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten Silan-Kupplungsgenzen verwendet werden. Solche aus dem Stand der Technik bekannten Kupplungsgenzen sind bifunktionelle Organosilane, die am Siliciumatom mindestens eine Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Phenoxygruppe als Abgangsgruppe besitzen und die als andere Funktionalität eine Gruppe aufweisen, die gegebenenfalls nach Spaltung eine chemische Reaktion mit den Doppelbindungen des Polymers eingehen kann. Bei der letztgenannten Gruppe kann es sich z. B. um die folgenden chemischen Gruppen handeln: -SCN, -SH, -NH<sub>2</sub> oder -S<sub>x</sub><sup>-</sup> (mit x = 2-8). So können als Silan-Kupplungsgenzen z. B. 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanato-propyltrimethoxysilan oder 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide mit 2 bis 8 Schwefelatomen, wie z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), das entsprechende Disulfid oder auch Gemische aus den Sulfiden mit 1 bis 8 Schwefelatomen mit unterschiedlichen Gehalten an den verschiedenen Sulfiden, verwendet werden. TESPT kann dabei beispielsweise auch als Gemisch mit Industrieruß (Handelsname X50S der Firma Degussa) zugesetzt werden.

**[0020]** Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird als Silan-Kupplungsgenzen ein geblocktes Mercaptosilan eingesetzt. Derartige geblockte Mercaptosilane sowie ihre Herstellung sind z. B. aus der WO 99/09036 bekannt. Diese Silan-Kupplungsgenzen bieten den Vorteil, dass während des Mischens der Grund- und Fertigmischung nur der Füllstoff (Kieselsäure) mit den Silanen reagiert kann, während das Schwefelatom, welches später die Anbindung an die Polymere gewährleistet, zunächst noch blockiert ist. Auf diese Weise lässt sich der Füllstoff gut in der Polymermatrix verteilen und eine vorzeitige Vulkanisation, verbunden mit einer Viskositätserhöhung, wird vermieden. Durch das Vorhandensein von deblockierenden Verbindungen in der Mischung erfolgt während der Vulkanisation die Aufspaltung des blockierten Mercaptosilans, welches dann über Schwefelbrücken an die umgebenden Polymere gebunden werden kann. Als deblockierende Verbindungen können Wasser- oder Alkoholmoleküle wirken, die üblicherweise in Restmengen in der Mischung enthalten sind. Alternativ dazu können auch andere nucleophile Substanzen, wie primäre oder sekundäre Amine, z. B. Diphenylguanidin (ein häufig eingesetzter Beschleuniger), verwendet werden. Bei Verwendung der geblockten Mercaptosilane anstelle der herkömmlichen bifunktionalen Silane können die Reifen-eigenschaften vor allem im Hinblick auf den Rollwiderstand, den Abrieb und die Wintereigenschaften nochmals verbessert werden.

**[0021]** Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3-(S-Octanoylthio)-propyltriethoxysilan (3-Triethoxysilyl-1-propylthiooctoat)

50



55

**[0022]** Dieses geblockte Mercaptosilan lässt sich einfach herstellen, die Deblockierung funktioniert problemlos und

zusätzlich wird bei der Deblockierung noch Octansäure oder ein Derivat der Octansäure frei, welche bzw. welches als zusätzlicher Weichmacher dient und die Eigenschaften der aus solchen Mischungen hergestellten Reifen verbessert.

**[0023]** Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist frei von aromatischen Prozessölen. Unter aromatischen Prozessölen versteht man Mineralölweichmacher, die gemäß ASTM D 2140 über 25 %, vorzugsweise über 35 %, aromatische Bestandteile ( $C_A$ ), weniger als 45 % naphthenische ( $C_N$ ) und weniger als 45 % paraffinische ( $C_P$ ) Bestandteile enthalten. Die Viskositäts-Dichte-Konstante gemäß ASTM D 2140 (VDK) von aromatischen Prozessölen ist größer als 0,9. Ferner werden die aromatischen Prozessöle nach ASTM D 2226 klassifiziert in Öltyp 101 und 102.

**[0024]** Die Kautschukmischung enthält dagegen als zumindest 5 bis 60 phr zumindest eines Weichmachers ausgewählt aus naphthenischen Mineralölweichmachern, MES (mild extraction solvate) und TDAE (treated distillate aromatic extract). Unter naphthenischen Mineralölweichmachern versteht man dabei jene, die gemäß ASTM D 2140 zwischen 25 und 45 % naphthenische Bestandteile ( $C_N$ ), weniger als 30 % aromatische Bestandteile ( $C_A$ ) und zwischen 35 und 65 % paraffinische ( $C_P$ ) Bestandteile enthalten. Die Viskositäts-Dichte-Konstante gemäß ASTM D 2140 (VDK) von naphthenischen Prozessölen liegt zwischen 0,820 und 0,899. Ferner werden die naphthenischen Prozessöle nach ASTM D 2226 klassifiziert in Öltyp 103 und 104 A. Hinsichtlich weiterer Informationen zu den Weichmachern MES und TDAE sei in diesem Zusammenhang exemplarisch auf V. Null, "Safe Process Oils for Tires with Low Environmental Impact", Kautschuk Gummi Kunststoffe, 12/1999, S. 799-805 verwiesen. Naphthenische Prozessöle, MES und TDAE zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an polycyclischen aromatischen Verbindungen (PCA-Gehalt) aus und gelten daher als unbedenklich für Umwelt und Gesundheit.

**[0025]** Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die Kautschukmischung als weiteren Weichmacher 5 bis 20 phr Rapsöl. Durch die Zudosierung von Rapsöl können die resultierenden Reifeneigenschaften nochmals vor allem in Hinblick auf die Wintereigenschaften und den Rollwiderstand verbessert werden. Bei Rapsöl handelt es sich zudem um einen aus ökologischen Gründen zu bevorzugenden nachwachsenden Rohstoff.

**[0026]** Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann 5 bis 50 phr, vorzugsweise bis 20 phr, Ruß enthalten. Der Zusatz von Ruß bringt verarbeitungstechnische Vorteile. Die verwendeten Ruße sollten insbesondere folgende Charakteristika aufweisen: DBP-Zahl (gemäß ASTM D 2414) 90 bis 200 mL/100 g, CTAB-Zahl (gemäß ASTM D 3765) 80 bis 170 m<sup>2</sup>/g und Iodadsorptionszahl (gemäß ASTM D 1510) 10 bis 250 g/kg.

**[0027]** Die Kautschukmischung kann außerdem noch andere Füllstoffe, wie beispielsweise Aluminiumoxide, Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele, in üblichen Mengen enthalten.

**[0028]** Des Weiteren kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten. Zu diesen Zusatzstoffen zählen Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylen diamin (6PPD), N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylen diamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ) und andere Substanzen, wie sie beispielsweise aus J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, S. 42-48 bekannt sind, Aktivatoren, wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren (z. B. Stearinsäure), Wachs, Harze und Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD).

**[0029]** Zur Vulkanisation werden der Kautschukmischung 0,5 bis 2,0 phr, vorzugsweise 0,9 bis 1,8 phr, Schwefel zugesetzt. Diese Mengen an Schwefel liegen in Bereichen, die man bei üblichen Kautschukmischungen als geringe Mengen bezeichnet. Bei weniger als 0,5 phr Schwefel erzielt man keine ausreichende Vernetzung. Bei mehr als 2 phr Schwefel in der erfindungsgemäßen Mischung verschlechtert sich das Abriebverhalten und die strukturelle Haltbarkeit wird schlechter. Der Schwefel wird der Kautschukmischung in der Regel im letzten Mischungsschritt zugesetzt.

**[0030]** Des Weiteren kann die Kautschukmischung vulkanisationsbeeinflussende Substanzen, wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren, in üblichen Mengen enthalten, um die erforderliche Zeit und/oder die erforderliche Temperatur der Vulkanisation zu kontrollieren und die Vulkanisateigenschaften zu verbessern. Die Vulkanisationsbeschleuniger können dabei zum Beispiel ausgewählt sein aus folgenden Beschleunigergruppen: Thiazolbeschleuniger wie z. B. 2-Mercaptobenzothiazol, Sulfenamidbeschleuniger wie z. B. Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid (CBS), Guanidinbeschleuniger wie z. B. Diphenylguanidin (DPG), Thiurambeschleuniger wie z. B. Tetrabenzylthiuramdisulfid, Dithiocarbamatbeschleuniger wie z. B. Zinkdibenzylthiocarbamat, Aminbeschleuniger wie z. B. Cyclohexylethylamin, Thioharnstoffe wie z. B. Ethylenthioharnstoff, Xanthogenatbeschleuniger, Disulfide. Die Beschleuniger können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, wobei sich synergistische Effekte ergeben können.

**[0031]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erfolgt auf herkömmliche Art und Weise, wobei zunächst in der Regel eine Grundmischung, die sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Stoffe) enthält, hergestellt wird und im Anschluss durch Zugabe des Vulkanisationssystems die Fertigmischung erzeugt wird. Anschließend wird die Mischung weiterverarbeitet, z. B. durch einen Extrusionsvorgang, und in die entsprechende Form eines Laufstreifenrohlings gebracht. Ein so erzeugter Laufstreifenmischungsrohling wird bei der Herstellung des Reifenrohlings, insbesondere Fahrzeugluftreifenrohlings, wie bekannt, aufgelegt. Der Laufstreifen kann aber auch auf einen Reifenrohling, der bereits alle Reifenteile bis auf den Laufstreifen enthält, in Form eines schmalen Kautschukmischungsstreifens aufgewickelt werden. Nach der Vulkanisation des Fahrzeugreifens weist der Reifen einen sehr guten Nassgriff bei noch gutem Rollwiderstand auf. Es ist bei

den Reifen unerheblich, ob der gesamte Laufstreifen aus einer einzigen Mischung hergestellt worden ist oder z. B. einen Cap- und Base-Aufbau aufweist, denn wichtig ist, dass zumindest die mit der Fahrbahn in Berührung kommende Fläche aus der erfindungsgemäßen Kautschukmischung hergestellt worden ist.

5 [0032] Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in der Tabelle 1 zusammengefasst sind, näher erläutert werden.

[0033] Bei sämtlichen in der Tabelle 1 enthaltenen Mischungsbeispielen sind die angegebenen Mengenangaben Gewichtsteile, die auf 100 Gewichtsteile Gesamtkautschuk bezogen sind (phr). Die Vergleichsmischungen sind mit V gekennzeichnet, die erfindungsgemäßen Mischungen sind mit E gekennzeichnet. Von Mischung V1 ausgehend wurden zunächst Vergleichsmischungen V2 bis V6 hergestellt, bei denen jeweils nur ein Mischungsbestandteil ausgetauscht bzw. verändert wurde. Die Mischungen E1 bis E4 sind die erfindungsgemäßen Mischungen, bei denen die Kombination von speziellem S-SBR mit Kieselsäure, speziellem Weichmacher und wenig Schwefel vorliegt.

10 [0034] Es wurden Reifen hergestellt, deren Laufstreifen die in der Tabelle 1 genannten vulkanisierten Mischungen aufwiesen. Mit diesen Reifen wurden Reifenversuche im Hinblick auf den Nassgriff beim ABS-Bremsen, auf den Rollwiderstand, auf den Abrieb, auf die Wintereigenschaften (Bremsen auf Eis) und auf das Trockenbremsen durchgeführt. 15 Die Ergebnisse dieser Reifenversuche sind im unteren Teil der Tabelle 1 aufgeführt, wobei die Eigenschaften des Reifens mit der Ausgangsmischung V1 gleich 100 gesetzt wurden (rating); Werte größer als 100 bedeuten dann eine Verbesserung der entsprechenden Eigenschaft, Werte kleiner als 100 bedeuten eine Verschlechterung.

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tab. 1

Bestandteile	Einheit	V1	V2	V3	V4	V5	V6	E1	E2	E3	E4
Naturkautschuk	phr	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
S-SBR (unmodifiziert) <sup>a</sup>	phr	70	-	70	70	70	-	-	-	-	-
S-SBR (modifiziert) <sup>b</sup>	phr	-	70	-	-	-	70	70	70	70	70
Ruß N339	phr	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Kieselsäure	phr	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
aromatisches Öl	phr	20	20	-	15	20	15	-	-	-	-
MES	phr	-	-	20	-	-	-	15	15	10	10
Rapsöl	phr	-	-	-	-	-	5	-	-	5	5
Silan-Kupplungsgens <sup>c</sup>	phr	5,6	5,6	5,6	5,6	-	5,6	5,6	-	5,6	-
gebl. Mercaptosilan <sup>d</sup>	phr	-	-	-	-	6,4	-	-	6,4	-	6,4
Schwefel	phr	2,3	2,3	2,3	1,7	2,3	2,3	1,7	1,7	1,7	1,7
DPG	phr	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
CBS	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
<b>Reieneigenschaften</b>											
Nassgriff		100	98	97	99	101	99	102	103	102	103
Rollwiderstand		100	104	108	96	106	100	110	120	113	123
Abrieb		100	105	103	105	110	99	113	127	113	127
Wintereigenschaften		100	97	104	100	106	102	104	109	106	112
Trockenbremsen		100	100	99	100	100	99	102	102	102	102

<sup>a</sup> lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer, VSL-5025-0, Bayer AG,

<sup>5</sup> Deutschland

<sup>b</sup> lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer, zinngekoppelt und  
endgruppenmodifiziert mit einem Aminobenzophenon, Nipol NS-116, Nippon Zeon Co.,

<sup>10</sup> Tokyo, Japan

<sup>c</sup> Gemisch aus 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfiden, Silquest A-1589, Witco OSi  
Specialties, USA

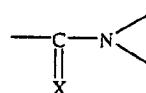
<sup>15</sup> <sup>d</sup> 3-(S-Octanoylthio)-propyltriethoxsilan

**[0035]** Aus der Tabelle 1 wird ersichtlich, dass die alleinige Zugabe von zinngekoppeltem und chemisch modifiziertem S-SBR (V2), MES (V3) oder wenig Schwefel (V4) zwar mit Verbesserungen in einigen Reifeneigenschaften verbunden ist, der Nassgriff beim ABS-Bremsen aber immer Einbußen erleidet. Erst der gleichzeitige Einsatz aller drei Substanzen (E1) bringt in der Mischung mit Kieselsäure und Silan-Kupplungsgagens den überraschenden Effekt, dass sich gleichzeitig mit einer deutlichen und mehr als additiven Verbesserung der Eigenschaften Rollwiderstand, Eisbremsen, Abrieb und Trockenbremsen auch der Nassgriff beim ABS-Bremsen verbessert.  
Durch die Zugabe eines geblockten Mercaptosilans (E2, E4) kann man zusätzlich deutlich positive Effekte beim Rollwiderstand, beim Abrieb und bei den Wintereigenschaften erzielen. Die Zugabe von Rapsöl (E3, E4) verbessert außerdem die Wintereigenschaften und den Rollwiderstand.

#### Patentansprüche

**30** 1. Kautschukmischung ohne aromatische Prozessöle, enthaltend

- 30 bis 90 phr (Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschuke in der Mischung) zumindest eines lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Copolymers A (S-SBR), das einen Styrolgehalt von 5 bis 35 Gew.-% und einem Vinylanteil von 10 bis 85 Gew.-% aufweist, das gekoppelt ist und dessen Endgruppen mit zumindest einer Substanz ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminoaldehyden, Aminoketonen, Aminothioaldehyden, Aminothioketonen und organischen Substanzen, die in ihrem Molekül einen Strukturaubastein



**45** mit X = O oder S aufweisen, chemisch modifiziert sind, x

- 10 bis 70 phr zumindest eines weiteren Kautschukes aus der Gruppe der Dienkautschuke,
- 20 bis 100 phr Kieselsäure,
- 1 bis 15 phr eines Silan-Kupplungsgagens,
- 5 bis 60 phr zumindest eines Weichmachers, ausgewählt aus naphthenischen Mineralölweichmachern, MES (mild extraction solvate) und TDAE (treated distillate aromatic extract),

die nach Vulkanisation mit 0,5 bis 2,0 phr Schwefel ein für Laufstreifen von Reifen geeignetes Vulkanisat ergibt.

- 55** 2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Copolymer A mit Zinn gekoppelt ist.
3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 40 bis 70 phr des gekoppelten und modifizierten lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Copolymers A enthält.

4. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Endgruppen des lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Copolymers A mit einem Aminobenzophenon modifiziert sind.
5. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als weiteren Kautschuk 30 bis 60 phr zumindest eines Kautschukes, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polysopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer, enthält.
10. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Silan-Kupplungsgens ein geblocktes Mercaptosilan enthält.
15. Kautschukmischung nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** das geblockte Mercaptosilan 3-(S-Octanoylthio)-propyltriethoxysilan ist.
8. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 5 bis 20 phr Rapsöl enthält.
9. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 5 bis 50 phr Ruß enthält.
20. 10. Reifen, dessen Laufstreifen zumindest zum Teil aus einer mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 besteht.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 5911

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 894 409 A (SHIMADA NOBORU ET AL) 16. Januar 1990 (1990-01-16) * Zusammenfassung; Ansprüche; Tabellen 5,6 * * Spalte 9, Zeile 19 – Zeile 25 *	1	C08K5/01 C08K5/548 C08K3/36 C08L15/00
A	EP 0 708 137 A (UNIROYAL ENGLEBERT GMBH) 24. April 1996 (1996-04-24) * Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele *	1	
D,A	WO 99 09036 A (OSI SPECIALTIES INC ;PICKWELL ROBERT J (US); POHL ERIC R (US); CRU) 25. Februar 1999 (1999-02-25) * Zusammenfassung; Ansprüche; Tabelle 1 *	1	
D,A	US 4 616 069 A (WATANABE HIROYUKI ET AL) 7. Oktober 1986 (1986-10-07) * Zusammenfassung; Ansprüche; Tabelle 2 * * Spalte 9, Zeile 19 – Zeile 21 *	1	
D,A	V. NULL : "Safe process oils for tires with low environmental impact" KAUTSCHUK UND GUMMI – KUNSTSTOFFE., Bd. 52, Nr. 12, 1999, Seiten 799-805, XP002184259 DR. ALFRED HUTHIG VERLAG GMBH. HEIDELBERG., DE ISSN: 0948-3276 * Tabelle 4 * * Seite 804, mittlere Spalte *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)  C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. November 2001	Mettler, R-M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument R : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 5911

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-11-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4894409	A	16-01-1990	JP	1022940 A	25-01-1989
			JP	7078151 B	23-08-1995
EP 0708137	A	24-04-1996	DE	4437645 A1	25-04-1996
			AT	178337 T	15-04-1999
			DE	59505494 D1	06-05-1999
			EP	0708137 A1	24-04-1996
WO 9909036	A	25-02-1999	AU	8917998 A	08-03-1999
			BR	9806096 A	24-08-1999
			EP	0958298 A1	24-11-1999
			JP	2001505225 T	17-04-2001
			WO	9909036 A1	25-02-1999
			US	6204339 B1	20-03-2001
			US	6127468 A	03-10-2000
US 4616069	A	07-10-1986	JP	2002821 C	20-12-1995
			JP	5062601 B	08-09-1993
			JP	61103903 A	22-05-1986
			JP	1825460 C	28-02-1994
			JP	5030842 B	11-05-1993
			JP	61103904 A	22-05-1986
			CA	1257043 A1	04-07-1989
			DE	3572672 D1	05-10-1989
			EP	0180141 A1	07-05-1986

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82